

P0346261EP/1

Low-temperature fuel cell in combination with a power accumulator

Patent Number: ☐ US3338746
Publication date: 1967-08-29
Inventor(s): GEORG TELSCHOW CARL; GUNTHER PLUST HEINZ
Applicant(s):: BBC BROWN BOVERI & CIE
Requested Patent: ☐ DE1280361
Application US19640362346 19640424
Priority Number(s): CH19630006758 19630530
IPC Classification:
EC Classification: H01M16/00F
Equivalents: ☐ BE648481, ☐ CH402091, ☐ GB1018345, ☐

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2



AUSLEGESCHRIFT

1 280 361

Int. Cl.:

H 01 m

Deutsche Kl.: 21 b - 14/01
21 b - 25/01

Nummer: 1 280 361

Aktenzeichen: P 12 80 361.1-45 (A 43453)

Anmeldetag: 28. Juni 1963

Auslegetag: 17. Oktober 1968

1

Bei Anordnungen zur Erzeugung elektrischer Energie wird, beispielsweise zur Speisung von Antrieben, verlangt, daß vom Energieerzeuger an den Verbraucher eine zeitlich veränderliche Leistung abgegeben werden kann. Wenn vermieden werden soll, daß der Energieerzeuger auf die höchste verlangte Leistung ausgelegt wird, müssen Energiespeicher vorgesehen werden, die in Betriebsperioden erhöhten Leistungsbedarfs Energie abgeben können, um dann in Perioden kleineren Bedarfs wieder Energie zu speichern.

Bei der Erzeugung elektrischer Energie aus chemischer Energie mittels Brennstoffelementen ist es bekannt, die in den Gasdiffusionselektroden gespeicherten Stoffe als Energiespeicher in Perioden erhöhten Leistungsbedarfs heranzuziehen. Beispielsweise wird in Brennstoffelementen, die Wasserstoff und Sauerstoff elektrochemisch umsetzen, Wasserstoff in atomarer Form in den Poren von Raney-Nickel-Elektroden gespeichert. Diese Speicherung ist aber bei Sauerstoffelektroden bis heute nicht möglich, da keine derartige Elektrode bekannt ist, die ein mit einer Wasserstoffelektrode vergleichbares Speichervermögen für Sauerstoff besitzt. Außerdem steht die in Gasdiffusionselektroden gespeicherte Energie nicht sofort zur Verfügung, da sich die geringen Durchmesser der Elektrodenporen hemmend auf die Transportvorgänge auswirken. Einer Vergrößerung der Porenabmessungen steht aber das Erfordernis entgegen, daß die Elektrode die Funktion einer makroskopischen Trennwand zwischen Gasraum und Elektrolyt erfüllen muß. Aus diesen Gründen muß neben dem Brennstoffelement als Energieerzeuger beispielsweise ein Akkumulator als Speicher vorgesehen werden, dessen Elektrodenporen unabhängig von Anforderungen bezüglich Trennung von Gas und Flüssigkeit dimensioniert werden können.

Es ist ferner ein alkalischer Akkumulator zur Speicherung elektrischer Energie bekanntgeworden, bei welchem als negative Elektrode eine Raney-Nickel-Elektrode und als positive Elektrode eine Nickeloxyd- oder eine Silberoxyd-Elektrode dient.

Es wurde schon ein Niedertemperatur-Brennstoffelement vorgeschlagen, das zur elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in einem alkalischen Elektrolyten getauchte, durch einen Separator getrennte Gasdiffusionselektroden aufweist und bei welchem die umzusetzenden Gase die Elektroden teilweise durchströmen und von einer Umwälzvorrichtung in einem Kreislauf wieder an die Elektroden geführt werden.

Mit einem Akkumulator kombiniertes
Niedertemperatur-Brennstoffelement

Anmelder:

Aktiengesellschaft Brown Boveri & Cie.,
Baden (Schweiz)

Vertreter:

Dr.-Ing. E. Sommerfeld, Patentanwalt,
8000 München 23, Dunantstr. 6

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Dipl.-Ing. Dr. Heinz-Günther Plust,
Spreitenbach;

Dipl.-Ing. chem. Dr. sc. techn.

Dr. Carl Georg Telschow, Zürich (Schweiz)

Beanspruchte Priorität:

Schweiz vom 30. Mai 1963 (6758)

2

Es ist das Ziel der Erfindung, ein mit einem Akkumulator kombiniertes Brennstoffelement zu schaffen, das zeitweise höhere Leistung abgeben kann, das bei einfacher Aufladung des Akkumulators eine günstige Stromausbeute aufweist und dessen Akkumulator sich nicht selbst entlädt.

Die Erfindung betrifft ein Niedertemperatur-Brennstoffelement, das zur elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in einen alkalischen Elektrolyten getauchte, durch einen Separator getrennte Gasdiffusionselektroden aufweist und bei welchem die umzusetzenden Gase die Elektroden teilweise durchströmen und von einer Umwälzvorrichtung in einem Kreislauf wieder an die Elektroden geführt werden. Das Brennstoffelement ist dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich als an sich bekannte Akkumulator-Elektroden eine Raney-Nickel-Elektrode und eine Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode im gleichen Elektrolyten so angeordnet sind,

daß die Oberfläche der Raney-Nickel-Elektrode vom durchströmenden Wasserstoff und die Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode vom durchströmenden Sauerstoff bespült werden.

An Hand der Zeichnungen wird die Erfindung im folgenden näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel des mit einem Energiespeicher kombinierten Brennstoffelements zusammen mit dem Gasversorgungs- und den Stromleitungen.

Die Fig. 2 bis 5 zeigen verschiedene vorteilhafte Formen der Akkumulator-Elektroden.

Die Fig. 6 und 7 zeigen Beispiele für die Anordnung der Akkumulator-Elektroden.

In Fig. 1 ist ein mit einem Akkumulator kombiniertes Brennstoffelement gezeigt, das aus den drei Brennstoffzellen 1, 2 und 3 zusammengesetzt ist, die alle in gleicher Weise aufgebaut sind. In jeder Zelle befinden sich in bekannter Weise eine poröse Wasserstoff-Elektrode 4 mit ihrem Gasraum 5 und eine poröse Sauerstoffelektrode 6 mit ihrem Gasraum 7. Die Elektroden sind in den alkalischen Elektrolyten 8 getaucht. Durch die Gasleitungen 9 werden die Elektrode 4 und die entsprechenden Elektroden in den Zellen 2 und 3 mit Wasserstoff versorgt. In gleicher Weise werden durch die Gasleitungen 10 die Elektrode 6 und die entsprechenden Elektroden in den Zellen 2 und 3 mit Sauerstoff versorgt. Der Gasdruck in den Gasführungsleitungen 9 und 10 ist gemäß einem früheren Vorschlag so gewählt, daß nicht die ganze Gasmenge in den Poren der Elektroden umgesetzt wird, sondern daß ein Teil des Gases ungenützt durch die Elektroden tritt, den Elektrolyten 8 durchströmt und oberhalb des Elektrolyten in den Leitungen 11 bzw. 12 weggeleitet wird. Durch die Umwälzvorrichtung 13 bzw. 14 wird das Gas in einem Kreislauf wieder an die Elektroden 4 bzw. 6 geführt. Mit Vorteil ist die Umwälzvorrichtung 13 bzw. 14 zur Erzeugung von periodischen Druckstößen eingerichtet, durch welche alle Poren der Elektroden freigeblasen und von etwaigen schädlichen Reaktionsprodukten befreit werden. Die Umwälzvorrichtung 13 bzw. 14 kann beispielsweise eine Kolben- oder Membranpumpe sein.

Jede Zelle ist durch den Separator 15 räumlich unterteilt. Dieser zur Trennung der Gase vorgesehene Separator ist im Teil, in welchem er beidseitig vom Elektrolyten 8 umspült ist, porös ausgebildet, so daß der Strompfad zwischen den beiden Elektroden 4 und 6 durch den leitenden Elektrolyten geschlossen ist. Der Separator kann ein übliches Diaphragma aus einem Kunststoff wie Polyäthylen sein.

Wenn der Druck in den Gasleitungen 11 bzw. 12 infolge der elektrochemischen Gasumsetzung den festgelegten unteren Betriebswert erreicht, spricht der Druckfühler 16 bzw. 17 an und öffnet das elektromagnetische Ventil 18 bzw. 19 zum Gasvorratsbehälter 20 bzw. 21, der unter einem höheren Druck steht. Sobald das Gassystem aus dem Gasvorratsbehälter auf den oberen Betriebsdruck nachgefüllt ist, schließt der Druckfühler 16 bzw. 17 das Ventil 18 bzw. 19 wieder.

Mit 22 und 23 sind die elektrischen Anschlüsse der Wasserstoffelektrode 4 und der Sauerstoffelektrode 6 bezeichnet. Im gezeigten Beispiel sind die Brennstoffzellen 1, 2 und 3 elektrisch in Reihe geschaltet. Hierzu sind an der Trennwand 24 der Zellen 1 und 2 einerseits die Sauerstoffelektrode 6

der Zelle 1 und andererseits die Wasserstoffelektrode 25 der benachbarten Zelle 2 angebracht intern elektrisch miteinander verbunden. In gleicher Weise sind an der Trennwand der Zellen 2 und 3 eine Sauerstoff- und eine Wasserstoff-Elektrode angebracht und elektrisch miteinander verbunden. Der Verbraucher wird an die Klemmen E angeschlossen. Die negative Klemme E ist über die Leitung 22 mit der ersten Wasserstoff-Elektrode (Zelle 1) und die positive Klemme E über die Leitung 26 mit der letzten Sauerstoff-Elektrode (Zelle 3) verbunden.

Als Wasserstoff-Elektroden sind poröse Gasdiffusions-Elektroden auf Nickelbasis, Kohleelektroden oder mit einem Edelmetall wie Platin imprägnierte Stoffelektroden geeignet. Besonders vorteilhaft sind poröse Raney-Nickel-Elektroden. Als Sauerstoff-Elektroden sind poröse Nickel-Elektroden, die Palladium imprägniert sind, besonders geeignet. Der Elektrolyt ist mit Vorteil eine 6n-Kalilauge.

In den alkalischen Elektrolyten 8 jeder Brennstoffzelle sind nun gemäß der Erfindung als Akkumulator-Elektroden eine Raney-Nickel-Elektrode 27 und eine Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode 28 getaucht. Diese an sich bekannten Akkumulator-Elektroden sind in jedem durch das Diaphragma 15 begrenzten Elektrolytraum so angeordnet, daß die Oberfläche der Raney-Nickel-Elektrode 27 von dem durch die Elektrode 4 strömenden Wasserstoff und die Oberfläche der Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode 28 von dem durch die Elektrode 6 strömenden Sauerstoff bespült werden. Die Befestigung der Akkumulator-Elektroden, die in Fig. 1 als Platten ausgeführt sind, erfolgt beispielsweise an der oberen Begrenzungs- wand der Zelle.

Jede Akkumulator-Elektrode ist mit einer Anschlußleitung versehen. Beispielsweise ist die Anschlußleitung der negativen Raney-Nickel-Elektrode 27 mit 29 bezeichnet, während die positive Anschlußleitung der Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode 28 mit 30 bezeichnet ist. Die Anschlußleitungen der Akkumulator-Elektroden sind an einen Schalter ange- geführt, wobei alle Schalter mit einem gemeinsamen Betätigungsorgan versehen sind. Mit Hilfe der Schalter 31 werden die Akkumulator-Elektroden schaltun- gemäßig den im folgenden beschriebenen Betriebs- zuständen angepaßt.

Im normalen Betrieb (Schalterstellung a), das heißt bei normalem Leistungsbedarf, gibt das Brennstoffelement an den Wasserstoff- und Sauerstoff-Elektroden elektrische Energie ab. Die Akkumulator-Elektroden befinden sich in aufgeladenem Zustand und auf gleicher Temperatur wie das Brennstoffelement.

Bei momentanem erhöhtem Leistungsbedarf werden die Schalter 31 in die Stellung b gebracht. In dieser Schalterstellung ist in jeder Zelle 1, 2 und 3 die Raney-Nickel-Elektrode 27 mit der Wasserstoff-Elektrode 4 und die Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode 28 mit der Sauerstoff-Elektrode 6 elektrisch verbunden und an die Verbraucher- klemmen E ge- leitet, so daß die volle Kapazität der Akkumulator-Elektroden ausgenützt werden kann.

In der Schalterstellung c liegen alle Akkumulator-Elektroden parallel an den Klemmen E_L. Diese Klemmen sind mit einer nichtingezeichneten äußeren Stromquelle verbunden, die zur Aufladung der Akkumulator-Elektroden dient. Die Aufladung kann bei während des Betriebs des Brennstoffelements eingenommen werden, da in der Schalterstellung

Akkumulator-Elektroden von den Brennstoffelement-Elektroden elektrisch getrennt sind.

Ein erster Vorteil des mit einem Energiespeicher kombinierten Brennstoffelements gemäß der Erfindung liegt in der Kompaktheit der Anordnung. Es ist einleuchtend, daß die für Brennstoffelement und Akkumulator notwendigen Bauteile, nämlich Elektroden, Elektrolyträume, Diaphragmen, Stromzuleitungen und Schalter mehr Gewicht und Raum beanspruchen, wenn Brennstoffelement und Akkumulator räumlich getrennt vorliegen.

Gegenüber einem herkömmlichen, vom Brennstoffelement getrennten Akkumulator weist der gemäß der Erfindung in einem Brennstoffelement angeordnete Akkumulator den weiteren Vorteil auf, daß bei der erhöhten, durch das Brennstoffelement gegebenen Betriebstemperatur von beispielsweise 80° C eine raschere Entladung des Akkumulators möglich ist. Dadurch steht bei Überlast die benötigte Energie innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde zur Verfügung. Dies ist besonders wichtig im Falle der Beschleunigung eines Antriebs.

Da die Akkumulator-Elektroden sich dauernd in einem Gasstrom von Wasserstoff bzw. Sauerstoff befinden, ist eine Selbstentladung des Akkumulators bei normalem Betrieb (Leistungsabgabe nur durch das Brennstoffelement) nicht möglich, da die Bespülung mit den Gasen einer chemischen Schwebeladung entspricht. Dies ist ein weiterer wesentlicher Vorteil gegenüber herkömmlichen Akkumulatoren, die besonders bei einer an sich wegen rascherer Energieabgabe erwünschten höheren Temperatur eine störende Selbstentladung zeigen.

Ein weiterer Vorteil der Bespülung der Akkumulator-Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff liegt darin, daß durch die Gaszirkulation der Elektrolyt gerührt wird und zu einer höheren Belastbarkeit der Akkumulator-Elektroden beiträgt, da die an den Elektroden herrschenden Konzentrationsgefälle, welche zum Teil die Leistung begrenzen, durch Konvektion verringert werden.

Durch die Bespülung der Akkumulator-Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff läuft an den aktiven Oberflächen der Akkumulator-Elektroden ebenfalls eine elektrochemische Umsetzung der Gase ab, insbesondere wenn zur Aktivierung die Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode mit Palladium imprägniert ist. Deshalb kann in vorteilhafter Weise ein Teil eines erhöhten Leistungsbedarfs ohne Inanspruchnahme der Akkumulatorkapazität durch elektrochemische Umsetzung der Gase an den Akkumulator-Elektroden gedeckt werden, oder es kann bei sehr hohem Leistungsbedarf eine andauernde Überlast von etwa 50 % zugelassen werden.

Ein weiterer Vorteil des mit einem Energiespeicher kombinierten Brennstoffelements ist in seiner gegenüber bekannten alkalischen Akkumulatoren günstigeren Stromausbeute bei der Aufladung des Akkumulators zu sehen. Die bei der Aufladung von Akkumulatoren besonders am Ende der Aufladung stets beobachtete intensive Gasentwicklung verursacht normalerweise einen beträchtlichen Verlust, der die Stromausbeute auf etwa 70 % reduziert. Beim beschriebenen Akkumulator werden die entwickelten Gase dank den Zirkulationskreisläufen des Brennstoffelements wie die elektrochemisch nichtgenutzten Gase durch die Leitungen 11 und 12 in Fig. 1 ohne Aufwand gesammelt und in den Brennstoffelement-

Elektroden 4 und 6 wieder verwendet. Zudem entfallen die bei größeren Akkumulatoren wegen der Gasentwicklung zu beobachtenden Vorsichtsmaßnahmen.

Bei überschüssiger Entwicklung der Gase, beispielsweise wenn bei Ladung der Akkumulator-Elektroden gleichzeitig dem Brennstoffelement kein Strom entnommen wird, ist es vorteilhaft, die Gase unter Druck zu speichern. Zu diesem Zweck ist, wie in Fig. 1 gezeigt, an die Gasleitung 11 bzw. 12 ein weiteres Ventil 32 bzw. 33 angeschlossen, welches mit einem auf den Gasvorratsbehälter 20 bzw. 21 arbeitenden Kompressor 34 bzw. 35 verbunden ist. Sobald der Druck in der Gasleitung 11 bzw. 12 den oberen Betriebswert überschreitet, öffnet der Druckschalter 16 bzw. 17 das Ventil 32 bzw. 33 und schaltet den Kompressor 34 bzw. 35 ein, so daß das überschüssig entwickelte Gas in den Gasvorratsbehältern gespeichert wird. Hieraus folgt, daß sich mittels der Akkumulator-Elektroden unabhängig vom Brennstoffelement eine Elektrolyse durchführen läßt, die beispielsweise beim Einsatz für Antriebe zwecks Wiedergewinnung der Energie beim Abbremsen von Vorteil ist.

Aus der bisherigen Beschreibung folgt ohne weiteres, daß je nach den räumlichen Erfordernissen und der benötigten Klemmenspannung eine beliebige Anzahl Zellen in anderer als der in Fig. 1 gezeigten Weise, angeordnet und elektrisch verbunden werden können.

In den weiteren Fig. 2 bis 7 sind verschiedene vorteilhafte Ausführungsformen und Anordnungsbeispiele der Akkumulator-Elektroden im Elektrolytraum gezeigt.

In Fig. 2 ist eine plattenförmige Akkumulator-Elektrode 36 wie beispielsweise eine poröse Nickeloxyd-Elektrode gezeigt, die mit zusätzlichen Löchern 37 versehen ist. Die Löcher fördern den Austausch der Elektrolytkonzentrationen und wirken sich dadurch günstig auf die Belastbarkeit der Brennstoffelement-Elektroden aus. Die Lochfläche soll zweckmäßigerweise etwa 50 % der geometrischen Fläche der Brennstoff-Elektrode betragen.

Eine zweite Ausführungsform ist in Fig. 3 gezeigt. Bei dieser Akkumulator-Elektrode 38 sind Schlitze 39 vorgesehen.

Mit Vorteil werden die Akkumulator-Elektroden größer als die entsprechenden Brennstoffelement-Elektroden dimensioniert, da mangels einer Bedingung an die Porengröße bezüglich Trennung von Gas und Elektrolyt der zur Verfügung stehende Elektrolytraum durch die Akkumulator-Elektroden zu einem großen Teil ausgenutzt werden kann.

In Fig. 4 ist eine Akkumulator-Elektrode gezeigt, die aus mehreren rechteckigen Stäben 40 aufgebaut ist. Fig. 5 zeigt eine ähnliche Anordnung mit zylindrischen Stäben 42. Mit 41 ist in beiden Figuren der Träger der Stäbe bezeichnet. Der Abstand der Stäbe beträgt etwa 0,5 bis 1 mm. Die Stababmessungen sind beispielsweise 1 × 5 mm für die rechteckigen Stäbe und 4 mm Durchmesser für die zylindrischen Stäbe bei einer Stablänge von 100 mm. Zudem können mehrere Stabreihen parallel nebeneinander im gleichen Abstand angeordnet werden. Die senkrechte Anordnung derartiger Stäbe hat den wesentlichen Vorteil, daß die Bildung störender Gaspolster vermieden wird. Ferner gestattet diese Anordnung, den Abstand zwischen der Brennstoffelement-Elektrode

und den Akkumulator-Elektroden sehr klein zu wählen.

Fig. 6 zeigt in horizontalem Schnitt die Anordnung der Elektroden im Elektrolyten. Mit 43 ist die plattenförmige Wasserstoff-Elektrode bezeichnet, mit 44 die Sauerstoff-Elektrode. Nahe diesen Elektroden sind als Akkumulator-Elektroden die Raney-Nickel-Elektroden 45 und die Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektroden 46 angeordnet, die als rechteckige Stäbe ausgebildet sind. Die beiden Elektrolyträume sind durch das Diaphragma 47 getrennt.

Fig. 7 zeigt eine ähnliche Anordnung mit zylindrischen Akkumulator-Elektroden 48 und 49, die eine besonders kompakte Bauweise ermöglichen.

Patentansprüche:

1. Mit einem Akkumulator kombiniertes Niedertemperatur-Brennstoffelement, das zur elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in einen alkalischen Elektrolyten getauchte, durch einen Separator getrennte Gasdiffusionselektroden aufweist und bei welchem die umzusetzenden Gase die Elektroden teilweise durchströmen und von einer Umwälzvorrichtung in einem Kreislauf wieder an die Elektroden geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich als an sich bekannte Akkumulator-

Elektroden eine Raney-Nickel-Elektrode eine Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode gleichen Elektrolyten so angeordnet sind, daß Oberfläche der Raney-Nickel-Elektrode von durchströmenden Wasserstoff und die Oberfläche der Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode von durchströmenden Sauerstoff bespült werden.

2. Brennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Oberfläche der Akkumulator-Elektroden größer als diejenige der Gasdiffusionselektroden ist.

3. Brennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Akkumulator-Elektroden mit Löchern oder Schlitzen versehen sind.

4. Brennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede Akkumulator-Elektrode aus mehreren rechteckigen oder zylindrischen Stäben besteht.

5. Brennstoffelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abgabe erhöhter Leistung die Raney-Nickel-Elektrode mit der Wasserstoff-Elektrode und die Nickeloxyd- oder Silberoxyd-Elektrode mit der Sauerstoff-Elektrode elektrisch verbunden sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 118 843;
österreichische Patentschrift Nr. 207 430.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

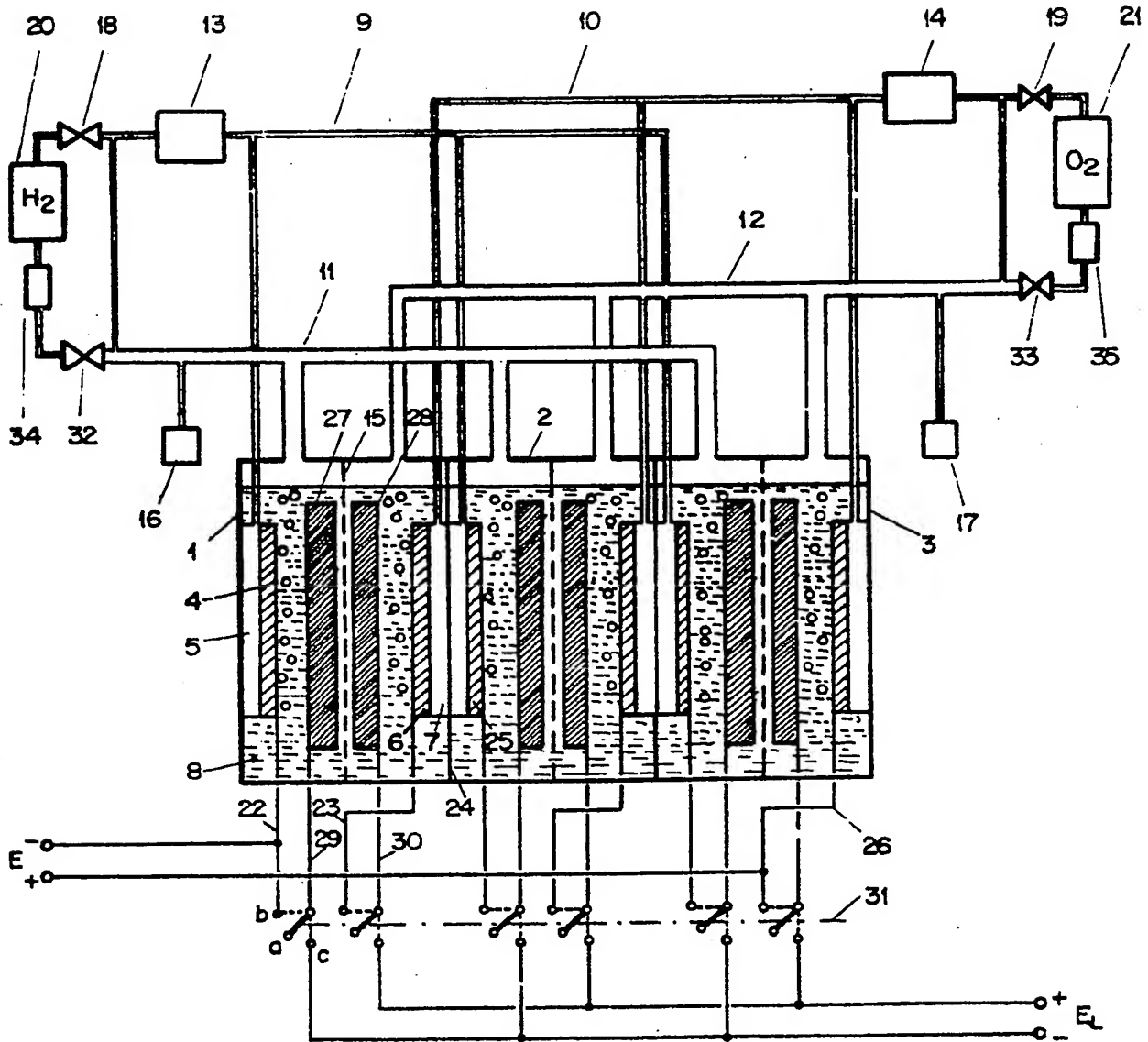


Fig. 1

